Ueber

Nitrochlortoluole und Chlortoluidine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät der Universität Basel

von

Moritz Hoenig

aus Prag (Böhmen).

Wien, 1887.

Im Selbstverlage des Verfassers.

Druck von J. B. Wallishausser.

Ueber

Nitrochlortoluole und Chlortoluidine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät der Universität Basel

von

Moritz Hoenig

aus Prag (Böhmen).

Wien, 1887.

Im Selbstverlage des Verfassers.

Druck von J. B. Wallishausser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

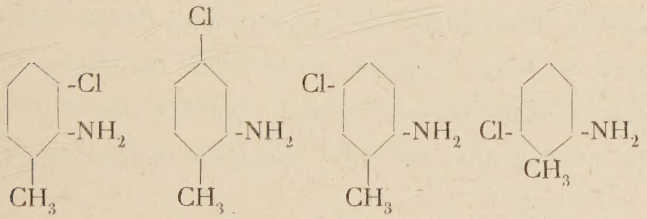
https://archive.org/details/IA41548826_0097

Vorliegende Arbeit wurde vom Juni 1886 bis zum März 1887 im analytischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnicums in Zürich ausgeführt.

Ich kann nicht umhin, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Heinrich Goldschmidt in Zürich, meinen wärmsten Dank für den so erfolgreichen Beistand auszusprechen, den er mir im Verlaufe der Arbeit in reichstem Masse zu Theil werden liess.

Von den zehn theoretisch möglichen Chlortoluidinen waren zur Zeit, als diese Arbeit begonnen wurde, fünf noch gar nicht bekannt, die fünf anderen teils unvollständig, theils von verschiedener Seite sich widersprechend beschrieben.

Vom *o*-Toluidin können sich vier Monochlorsubstitutionsproducte ableiten:



Benachb. *m*-Chlor-*o*-Toluidin. *p*-Chlor-*o*-Toluidin. Unsym. *m*-Chlor-*o*-Toluidin. *o*-Chlor-*o*-Toluidin.

Das unsym. *m*-Chlor-*o*-Toluidin wurde zuerst von Beilstein und Kuhlberg als Nebenproduct bei der energischen Reduction von *o*-Nitrotoluol mit Zinn und Salzsäure erhalten[1]), wobei die oxydirende Wirkung der Nitrogruppe aus der Salzsäure Chlor frei machte, welches dann substituirend wirkte. Die Verbindung wurde von

[1]) Annalen 156, 81.

ihnen beschrieben, ohne dass sie jedoch ihre Constitution ermittelt hätten. In grösserer Menge wurde sie von Lellmann und Klotz[1]) durch Einleiten von Chlor in die Lösung von *o*-Toluidin in Eisessig und nachheriges Verseifen des gebildeten Chloracettoluids vom Schmelzpunkt 140° durch Kochen mit concentrirter Salzsäure erhalten. Sie beschreiben die freie Base als in weissen, harten, glänzenden Blättchen krystallisirend vom Schmelzpunkt 29—30° und vom Siedepunkt 236—238°. Die Constitution bewiesen sie auf die Weise, dass sie das durch Ersetzung der Amidogruppe durch Chlor erhaltene Dichlortoluol zur entsprechenden Dichlorbenzoësäure oxydirten, und aus dieser durch Destillation mit Kalk *p*-Dichlorbenzol erhielten, wodurch die Stellung der Amidogruppe als para zum Chlor festgestellt war.

p-Chlor-*o*-Toluidin.

Wroblewsky[2]) nitrirte flüssiges, aus gewöhnlichem Toluol durch Chloriren erhaltenes *p*-Chlortoluol, das also jedenfalls nicht rein, sondern mit *o*-Chlortoluol gemengt war. Er erhielt auf diese Weise zwei flüssige Mononitrochlortoluole, das α-Nitro-*p*-Chlortoluol, das bei

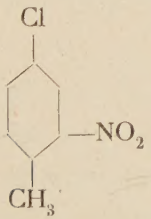
[1]) Annalen 231, 317.

[2]) Annalen 168, 200.

243° siedete, und das β-Nitro-*p*-Chlortoluol, welches den Siedepunkt 253° besass. Reducirt gab das erste ein flüssiges, bei 238° siedendes sog. α-Chlortoluidin, das zweite ein festes β-Chlortoluidin vom Schmelzpunkt 83° und vom Siedepunkt 241°.

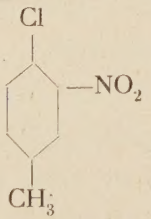
Zu ganz anderen Resultaten kam Engelbrecht[1]), als er krystallisirtes, reines *p*-Chlortoluol der Nitrirung unterwarf. Er erhielt zwei Nitro-*p*-Chlortoluole, die beide fest waren. Das von ihm als α-Nitro-*p*-Chlortoluol bezeichnete schmolz bei 8—9° und lieferte reducirt ein Chlortoluidin vom Schmelzpunkt 28—29°. Sein β-Nitro-*p*-Chlortoluol besass den Schmelzpunkt 34—35°, das entsprechende Chlortoluidin schmolz bei 18—19°.

Bei der Nitrirung von reinem *p*-Chlortoluol können nur zwei Mononitrokörper entstehen, das



p-Chlor-*o*-Nitrotoluol.

und



p-Chlor-*m*-Nitrotoluol.

Es muss daher einer von Engelbrechts Nitrokörpern das fragliche *p*-Chlor-*o*-Nitrotoluol, resp. *p*-Chlor-

[1]) Berichte VII., 797.

o-Toluidin sein, wenn auch noch nicht bestimmt ist, welches. Aus demselben Grunde müsste aber dieser Körper identisch mit einem der Wroblewsky'schen Körper sein, die aber nach der Beschreibung dieses Forschers total verschieden sind.

Schon vorher hatten Beilstein und Kuhlberg[1]) das *p*-Chlor-*o*-Nitrotoluol direct dargestellt und durch seine Bildung dessen Constitution unzweifelhaft bewiesen. Sie reducirten nämlich festes Dinitrotoluol vom Schmelzpunkt 79° mit Schwefelwasserstoff und erhielten dabei *o*-Nitro-*p*-Toluidin.

Bei der Ersetzung der Amidogruppe durch Chlor mussten sie natürlich zu dem obigen Körper kommen. Sie geben für das so erhaltene *p*-Chlor-*o*-Nitrotoluol den Schmelzpunkt 38° an und beschreiben das Reductionsproduct dieses Körpers als eine Base von niedrigem Schmelzpunkt.

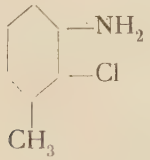
Wroblewsky stellte nun die Ansicht auf, seine aus β-Nitro-*p*-Chlortoluol erhaltene Base vom Schmelzpunkt 83° wäre mit dieser identisch. Dies ist, abgesehen davon, dass der Schmelzpunkt 83° kaum als ein niedriger bezeichnet werden kann, um so unwahrscheinlicher, als der zugehörige Nitrokörper bei Wroblewsky flüssig

[1]) Annalen 158, 336.

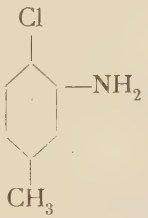
ist, bei Beilstein und Kuhlberg jedoch den Schmelzpunkt 38° besitzt. Dagegen stimmen die Angaben der letzteren ganz wohl überein mit Engelbrechts β-Nitro-*p*-Chlortoluol vom Schmelzpunkt 34—35° und dessen Reductionsproducte, dem Chlortoluidin vom Schmelzpunkt 18—19°.

Die beiden anderen vom *o*-Toluidin derivirenden Chlorverbindungen waren nicht bekannt.

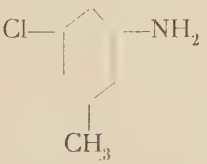
Vom *m*-Toluidin leiten sich folgende vier Monochlorderivate ab:



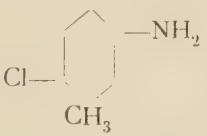
Benachb. *o*-Chlor-*m*-Toluidin.



Unsym. *p*-Chlor-*m*-Toluidin.



Sym. *m*-Chlor-*m*-Toluidin.



Unsym. *o*-Chlor-*m*-Toluidin.

Von diesen vier Basen kannte man nur das unsym. *p*-Chlor-*m*-Toluidin. Der dieser Base entsprechende Nitrokörper müsste offenbar das zweite Isomere der bei der Nitrirung von *p*-Chlortoluol gewonnenen Nitrokörper

sein. Auch für diese Verbindung stimmen, wie oben ersichtlich, die Angaben Engelbrechts mit denen von Wroblewsky durchaus nicht überein, wie denn überhaupt die Arbeit des Letzteren, als von jedenfalls bedeutend *o*-Chlortoluol enthaltendem *p*-Chlortoluol ausgehend, keine genauen Resultate geben konnte.

Rein wurde dieser Körper später von Gattermann und Kaiser[1]) erhalten, indem sie *p*-Acettoluid nitrirten und in dem so erhaltenen *m*-Nitro-Acettoluid nach dem Verseifen die Amidogruppe durch Chlor ersetzten.

Sie erhielten nach dieser Darstellung, welche zugleich den Stellungsbeweis in sich schliesst, das *p*-Chlor-*m*-Nitrotoluol in Nadeln vom Schmelzpunkt 7° und dem Siedepunkt 250—251°. Das Reductionsproduct dieses Körpers, das *p*-Chlor-*m*-Toluidin $C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{N}H_2 . \overset{4}{C}l$ schmilzt bei 29—30° und siedet bei 230°, wie man sieht, ziemlich übereinstimmend mit den Angaben Engelbrechts über sein α-Nitro-*p*-Chlortoluol und die davon derivirende Base. Dagegen fanden Gattermann und Kaiser den Schmelzpunkt des Acetylderivales dieser Base, $C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . NH \overset{3}{C}_2 H_3 O . \overset{4}{C}l$ bei 96° liegend, während ihn Engelbrecht zu 140° angibt.

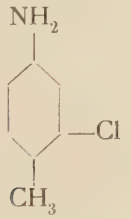
---

[1]) Berichte 18, 2599.

Mit Ausnahme dieser Differenzen und der fehlenden Siedepunkte wären daher diese Verbindungen gut beschrieben und der Verlauf der Nitrirung von *p*-Chlortoluol aufgeklärt, wenn nicht Wroblewskys Chlortoluidin vom Schmelzpunkt 83° einen vollständigen Widerspruch gegen diese Angaben enthielte.

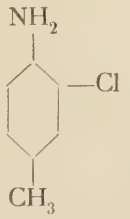
Die anderen drei vom *m*-Toluidin sich ableitenden Chlortoluidine waren zur Zeit des Beginnes dieser Arbeit nicht bekannt.

Die zwei der Theorie nach möglichen Monochlor-*p*-Toluidine, das



o-Chlor-*p*-Toluidin.

und



m-Chlor-*p*-Toluidin.

sind beide bekannt.

o-Chlor-*p*-Toluidin.

Diese Verbindung wird aus dem *p*-Nitro-*o*-Chlortoluol $C_6 H_3 . CH_3 . Cl . NO_2$ (Schmelzpunkt 65,5°) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten. Sie ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 237 bis

238,5° siedet, bei 10—12° zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt, die bei 26° schmilzt. Wird die Base in alkoholischer Lösung mit Aethylnitrit erwärmt, so entsteht *o*-Chlortoluol. Dieses Verhalten, sowie der Umstand, dass das Nitrochlortoluol vom Schmelzpunkt 65,5° aus *p*-Nitrotoluol bereitet wird, beweisen die oben angeführte Constitutionsformel dieses Chlortoluidins.

m-Chlor-*p*-Toluidin.

Dieses wird durch Chlorirung von *p*-Acettoluid erhalten. Wroblewsky[1]) lässt Chlor auf die in Wasser suspendirte Verbindung einwirken, während Lellmann und Klotz[2]) dies auf deren Lösung in Eisessig thun. Das reine Chlor-Acettoluid braucht nicht isolirt zu werden, sondern wird gleich durch Kochen mit Salzsäure verseift und die Base dann durch Alkali in Freiheit gesetzt. Dieselbe ist eine farblose Flüssigkeit, welche nach Wroblewsky bei 222°, nach Lellmann und Klotz unter 732 *mm* Druck bei 218—219° siedet. Bei 0—1° erstarrt sie zu einer weissen Krystallmasse, welche bei + 7° schmilzt. Durch Herausnahme der Amidogruppe entsteht *m*-Chlortoluol, was die Constitution beweist.

---

[1]) Annalen 168, 196.

[2]) Annalen 231, 309.

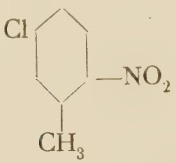
Das Acetylderivat der Base bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 115°.

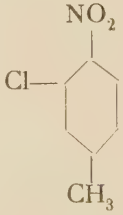
Noch grössere Lücken als in der Kenntniss der Chlortoluidine waren bisher in den zugehörigen Chlornitrotoluolen vorhanden. Die beiden bei der Nitrirung von *p*-Chlortoluol entstehenden Chlor-Mononitrotoluole, das *o*-Nitro-*p*-Chlortoluol $C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C}l . \overset{2}{N}O_2$ und das *m*-Nitro-*p*-Chlortoluol $C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C}l . \overset{3}{N}O_2$ sind schon oben erwähnt worden und ebenso wurde auf die Widersprüche hingewiesen, die sich zwischen den Angaben Wroblewskys und Engelbrechts finden. Auch Beilstein und Kuhlberg, die ersteren Körper direct darstellten, beschrieben ihn anders, als die genannten Forscher.

Das *o*-Chlor-*p*-Nitrotoluol $C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}l . \overset{4}{N}O_2$, dessen Reductionsproduct das von Lellmann und Klotz dargestellte Chlortoluidin vom Schmelzpunkt 26° ist, wird durch Chloriren von *p*-Nitrotoluol erhalten und wurde zuerst von Wachendorf[1]) durch Behandeln des genannten Körpers mit Antimonpentachlorid dargestellt. Es bildet eine farblose, krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 65,5°.

[1]) Annalen 185, 273.

Selbstverständlich waren die fünf Chlornitrotoluole, welche den fünf bisher unbekannten Chlortoluidinen entsprechen, noch nicht beschrieben. Ausserdem kannte man aber auch das unsym. *m*-Chlor-*o*-Nitrotoluol und das *m*-Chlor-*p*-Nitrotoluol





nicht, obwohl die entsprechenden Chlortoluidine gut bekannt waren, da diese durch Chlorirung von *o*-Acettoluid, resp. *p*-Acettoluid dargestellt werden. Somit waren von den zehn möglichen Chlornitrotoluolen nur drei und auch diese nur ungenau bekannt.

Dieser grossen Widersprüche und Lücken wegen, die sich in dem Capitel der Chlortoluidine und Chlornitrotoluole finden, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Prof. H. Goldschmidt den Versuch, diese Widersprüche aufzuklären und womöglich einen Theil der Lücken auszufüllen. Ich ging zuerst darauf aus, die Resultate der Nitrirung von *p*-Chlortoluol, welche bekanntlich von Wroblewsky und von Engelbrecht so verschieden gefunden worden waren, zu prüfen und sie in Einklang zu bringen mit den Körpern, welche teils

von Gattermann und Kaiser, teils von Beilstein und Kuhlberg direct erhalten wurden, und die der Theorie zufolge mit den bei dieser Nitrirung entstehenden Körpern identisch sein müssen. Es war dies um so leichter möglich, als seither durch die Methode von Sandmeyer, Amidogruppen in den aromatischen Verbindungen gegen Halogene umzutauschen, ein Weg gegeben war, aus *p*-Toluidin leicht zu grösseren Mengen chemisch reinem *p*-Chlortoluol zu gelangen, so dass die Beimischung eines Isomeren, wie dies ohne Zweifel bei Wroblewsky der Fall war und zu diesen Widersprüchen führte, vollständig ausgeschlossen war.

Nitrirung von *p*-Chlortoluol.

p-Toluidin in verdünnter Salzsäure gelöst, wurde nach der Vorschrift von Sandmeyer[1]) zusammen mit einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure erwärmt und in das heisse Gemenge die einem Molekül entsprechende Menge einer 25procentigen Lösung von Natriumnitrit langsam einfliessen gelassen. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung vollzog sich unter dem Einfluss des Kupferoxydulsalzes die bekannte Reaction. Die Reactionsmasse wurde mit Wasserdampf destillirt, das Destillat

[1]) Berichte XVII., 2651.

nach dem Waschen mit schwacher Natronlösung abgehoben, getrocknet und fractionnirt. Das entstandene *p*-Chlortoluol zeigte den constanten Siedepunkt 155,5°.

30 *gr* dieses Körpers wurden unter Kühlung und häufigem Schütteln in 100 *gr* rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,47 eingetragen. Wenn sich die Masse nicht mehr erwärmte, wurde noch eine Zeitlang stehen gelassen, dann in viel Wasser gegossen, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Wasser und schwachem Alkali zum Entfernen des letzten Restes der anhängenden Säure gewaschen. Nach Abtreiben des Aethers wurde der Rückstand der Fractionnirung unterworfen. Zwischen 220 und 240° ging ein gelbes Oel über, welches in der Kälte einen festen Körper ausschied, dann färbte sich die Masse immer dunkler und zersetzte sich bei steigender Temperatur unter Ausstossen sauerer, gelber Dämpfe.

Eine zweite Probe mit derselben Menge rauchender Salpetersäure von obiger Stärke so nitrirt, dass umgekehrt die Säure langsam in das *p*-Chlortoluol eingebracht wurde, ergab ein ganz gleiches Resultat.

Destillirt man dagegen, statt direct zu fractionniren, mit Wasserdampf, so erhält man ein Oel im Destillat, während der Rückstand im Kolben bei der Abkühlung lange Nadeln ausscheidet, die sich als in starken Alkalien löslich erweisen. Das übergegangene Oel destillirt voll-

ständig zwischen 220 und 240°, ohne dass die oben erwähnten Zersetzungsproducte auftreten. Bei Anwendung eines genügend starken Dampfstromes lässt sich jedoch auch der feste Körper mit Wasserdampf übertreiben. In der Vorlage erstarrt er wieder zu schönen, gelben Nadeln, die unter dem Mikroskop ein einheitliches Aussehen haben, den Schmelzpunkt 75° zeigen, der sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol auf 76° erhöht und dann constant bleibt.

Zwei Stickstoffbestimmungen gaben folgende auf Dinitrochlortoluol stimmende Werthe:

I. 0,1705 *gr* Substanz gaben bei 19° und 716 *mm* Druck 22 *ccm* feuchten Stickstoff.

II. 0,1589 *gr* Substanz gaben bei 20° und 718 *mm* Druck 20 *ccm* feuchten Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_5 Cl N_2 O_4$
N	I. 13,48	
	II. 13,48	12,98 pCt.

Es bildet sich demnach bei dieser Methode des Nitrirens eine zu erhebliche Menge dieses Dinitrokörpers, von dem übrigens weiter noch die Rede sein soll, so dass die so erhaltenen Mononitrirungsproducte nicht die Garantie derartiger Reinheit bieten konnten, wie sie nötig gewesen wäre, um die schon erwähnten Widersprüche in diesem Capitel aufzuklären. Es musste daher vorerst

meine Aufgabe sein, die richtige Nitrirungsmethode zu finden.

Ein Versuch, das *p*-Chlortoluol in Eisessiglösung mit ebenfalls mit Eisessig verdünnter rauchender Salpetersäure zu nitriren, verlief vollkommen resultatlos, indem gar keine Einwirkung beobachtet werden konnte. Das Product destillirte zwischen 154 und 156° vollständig über.

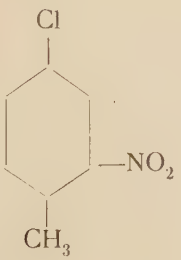
Nach vielen Versuchen ergab sich das folgende Verfahren als das günstigste. In 100 *gr* *p*-Chlortoluol wurde unter guter Kühlung und häufigem Schütteln das erkaltete Gemenge von 120 *gr* gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure und 170 *gr* concentrirter Schwefelsäure tropfenweise einfliessen und das Ganze dann einige Stunden stehen gelassen. Nach dem Fällen mit Wasser, Ausschütteln mit Aether, Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verjagen des Aethers fractionnirt, waren weder unangegriffenes Chlortoluol, noch irgendwie erhebliche Mengen eines Dinitrokörpers vorhanden, sondern die ganze Masse ging glatt zwischen 200 und 250° über. Das Destillat war ein schwach gelbliches Oel von charakteristischem, intensivem Bittermandelgeruche, aus dem sich in der Kälte anfingen Krystalle abzusetzen. Ohne diese abzuscheiden, wurde noch einmal fractionnirt. Was zwischen 240 und 245° überging, erstarrte beim Erkalten zu einem Brei von langen Krystallnadeln, die höher

siedenden Antheile blieben flüssig. Die Krystalle wurden sorgfältig abgepresst und behufs Siedepunktsbestimmung destillirt. Derselbe erwies sich als vollständig constant, und zwar lag er bei einem Barometerstande von 718 *mm* bei 239,5—240°. Das Destillat bildete einen festen Kuchen, der sich in Alkohol und Aether leicht löste und aus letzterem Lösungsmittel in farblosen, langen Nadeln krystallisirte, die bei 38° schmolzen. Der Körper war offenbar ein Mononitrochlortoluol.

0,1471 *gr* dieses Körpers gaben bei 19° und 722° *mm* Druck 11 *ccm* feuchten Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_6 Cl NO_2$
N	8,15	8,16 pCt.

Seinem Schmelzpunkt zufolge ist dieses Nitro-*p*-Chlortoluol offenbar identisch mit dem *o*-Nitro-*p*-Chlortoluol von Beilstein und Kuhlberg und es kommt ihm daher die Formel zu.



p-Chlor-*o*-Toluidin.

$$C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{4}{C}l$$

Das Nitrochlortoluol vom Schmelzpunkt 38° wurde in mässiger Wärme mit Zinn und Salzsäure behandelt bis zur vollständigen Lösung. Dann wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. In den ersten Partien der Destillation fand sich ein Oel von basischem Geruche, in den letzten Antheilen schied sich etwas von einem schwer flüchtigen, festen Körper ab, der seinen Eigenschaften zufolge wohl ein Dichlortoluidin war, entstanden durch zu rasche und bei zu hoher Temperatur durchgeführte Reduction. In der That liess sich bei vorsichtigem Arbeiten seine Entstehung vermeiden. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, über Aetzkali getrocknet und nach Verjagen des Aethers destillirt.

Man erhält auf diese Weise eine farblose, an der Luft sich bald dunkler färbende Flüssigkeit von basischem Geruche, welche den constanten Siedepunkt 237° zeigt, bei einem Barometerstand von 722 *mm*. Bei der Abkühlung erstarrt sie zu einer weissen Krystallmasse, welche bei 21—22° schmilzt.

Wie vorauszusehen, war dieser Körper ein Chlortoluidin.

0,2769 *gr* gaben nach Carius analysirt 0,2753 *gr* Chlorsilber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_8 Cl N$
Cl	24,60	25,08 pCt.

In Salzsäure löst sich der Körper unter Bildung des in schönen, farblosen Nadeln krystallisirenden **Chlorhydrates** der Base, welches in Wasser leicht löslich ist und sich an der Luft schnell rötet.

Das im Vacuum getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen.

0,1679 *gr* gaben beim Fällen der wässerigen Lösung mit Silbernitrat 0,1382 *gr* Chlorsilber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_8 Cl N . HCl$
HCl	20,32	20,50 pCt.

Das **Platindoppelsalz** der Base $(C_7 H_8 Cl N HCl)_2 Pt Cl_4 + 2 H_2O$ wird beim Fällen der wässerigen Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid in Form von feinen, gelben Nädelchen erhalten.

0,1109 *gr* lufttrockenes Platindoppelsalz gaben 0,0296 *gr* Platin.

0,0684 *gr* lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 130° 0,0092 *gr* Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_7 H_8 Cl N . HCl)_2 Pt Cl_4 + 2 H_2 O$
Pt	26,69	26,19 pCt.
H_2O	4,24	4,93 pCt.

0,0655 *gr* bei 130° getrocknetes Platindoppelsalz gaben 0,0184 *gr* Platin.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_7 H_8 Cl N . HCl)_2 Pt Cl_4$
Pt	28,09	28,08 pCt.

Die **Acetylverbindung** $C_7 H_6 Cl . NH . C_2 H_3 O$ wird durch anhaltendes Kochen der Base mit Eisessig, nachheriges Fällen der Eisessiglösung mit Wasser und Umkrystallisiren des Niederschlages aus heissem Wasser erhalten. Man bekommt so feine, lange, farblose Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind und den Schmelzpunkt 130—131° besitzen.

0,1928 *gr* gaben 14,1 *ccm* feuchten Stickstoff bei 823 *mm* Druck und einer Temperatur von 21°.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_6 Cl N HC_2 H_3 O$
N	7,91	7,63 pCt.

Wie oben erwähnt, blieben bei der Destillation des rohen Mononitrokörpers die über 245° siedenden Antheile flüssig, während die niedriger siedenden erstarrten. Diese

flüssig gebliebenen Partien wurden der Fractionnirung unterworfen. Die hiebei erhaltenen, niedrigst siedenden Anteile schieden in der Kälte noch bedeutende Mengen des bei 38° schmelzenden Mononitrokörpers aus. Zwischen 250 und 253° sammelte sich eine grosse Quantität eines gelblich gefärbten Oeles an, das seiner Hauptmasse nach aus dem *m*-Nitro-*p*-Chlortoluol bestehen musste. Versuche, das Oel zum Erstarren zu bringen, missglückten, wahrscheinlich hinderte das noch in kleinen Mengen beigemischte Isomere das Festwerden. Doch sprach schon der Siedepunkt, der mit dem von Gattermann und Kaiser angegebenen nahe übereinstimmt, für das Vorliegen von *m*-Nitro-*p*-Chlortoluol. Die Untersuchung des Reductionsproductes bestätigte diese Vermuthung.

p-Chlor-*m*-Toluidin.

$$C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{N}H_2 . \overset{4}{C}l$$

Der flüssige Nitrokörper wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, bis alles gelöst war und das alkalisch gemachte Product mit Wasserdampf destillirt. Auch hier entstand eine geringe Menge eines bei 66° schmelzenden Dichlorkörpers. Das Hauptproduct war jedoch ein Oel, welches fractionnirt destillirt wurde. Ein grosser Theil ging zwischen 228 und 230° über, dann stieg das Thermo-

meter langsam bis 240° und nach dem Abbrechen der Destillation erstarrte der Rückstand im Kolben zu einer festen Masse, offenbar der höher gechlorten Verbindung. Die zuerst übergegangene Flüssigkeit erstarrte beim Stehen zu einer krystallinischen weissen Masse, welche nach dem Abpressen den Schmelzpunkt 28° besass. Die Verbindung zeigt basischen Geruch und ist in verdünnten Säuren leicht löslich unter Bildung der entsprechenden Salze, welche ebenso wie die des *p*-Chlor-*o*-Toluidins sich leicht an der Luft röten, namentlich in ihrer wässerigen Lösung.

Das **salzsaure Salz** $C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C}l . \overset{3}{N}H_2 . HCl$ krystallisirt in farblosen Täfelchen und ist im Wasser leichter löslich als das Chlorhydrat der letzterwähnten Base.

0,1083 *gr* des Salzes gaben beim Fällen mit Silbernitrat 0,082 *gr* Chlorsilber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_8 Cl N . HCl$
HCl	20,09	20,50 pCt.

Die **Acetylverbindung** $C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C}l . NH \overset{3}{C}_2 H_3O$ wird durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid erhalten und ist in kochendem Wasser löslich, aus welchem sie beim Abkühlen in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97° krystallisirt.

0,2160 *gr* der Acetylverbindung gaben 15,3 *ccm* feuchten Stickstoff bei 720 *mm* Druck und einer Temperatur von 23°.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_6 Cl NH C_2 H_3O$
N	7,54	7,63 pCt.

Ein weiterer Constitutionsbeweis dieses Chlortoluidins ist unnöthig, denn man sieht sofort die Uebereinstimmung der Eigenschaften dieses Körpers und seiner Derivate mit dem von Gattermann und Kaiser gefundenen, aus *m*-Nitro-*p*-Chlortoluol erhaltenen *p*-Chlor-*m*-Toluidin. Sie geben für den entsprechenden Nitrokörper den Siedepunkt 250—258° an — beinahe gleich mit dem von mir gefundenen. Der Schmelzpunkt der Base differirt nur um einen Grad, der Siedepunkt derselben, sowie der Schmelzpunkt des Acetylkörpers stimmen vollständig überein. Schon aus diesem Grunde kann das bei 38° schmelzende Nitro-*p*-Chlortoluol nichts anderes sein als *o*-Nitro-*p*-Chlortoluol, denn ein dritter Körper kann sich bei der Nitrirung nicht bilden. Ueberdies stimmt er in seinen Eigenschaften vollständig mit dem von Beilstein und Kuhlberg aus *o*-Nitro-*p*-Toluidin erhaltenen Chlornitrokörper überein.

Die Base „von niedrigem Schmelzpunkt", von der Beilstein spricht, ist daher nichts anderes als das bei

21—22° schmelzende *p*-Chlor-*o*-Toluidin. Ebenso sieht man, dass Engelbrechts β-Amido-*p*-Chlortoluol das *o*-Amido-*p*-Chlortoluol, seine α-Verbindung das *m*-Amido-*p*-Chlortoluol ist, und dass der von ihm angegebene Schmelzpunkt 140° des Acetylkörpers der letzteren Verbindung nicht richtig sein kann, da dieser von mir übereinstimmend mit Gattermann und Kaiser bei 96° gefunden wurde. Zur Evidenz geht aber aus dieser Untersuchung hervor, dass Wroblewskys Vermuthung, sein Chlortoluidin vom Schmelzpunkt 83° sei mit dem *p*-Chlor-*o*-Toluidin identisch, nicht stichhaltig, und dass dieser Körper überhaupt kein Derivat des *p*-Chlortoluols ist. Da sich die vollständige Abweichung der Resultate Wroblewskys von denen Engelbrechts und den unseren nur durch die gerechtfertigte Annahme erklären lässt, sein *p*-Chlortoluol sei *o*-chlortoluolhaltig gewesen, so liegt auch die Vermuthung nahe, dieses Chlortoluidin vom Schmelzpunkt 83° als ein Derivat des *o*-Chlortoluols anzusprechen.

Jedenfalls müsste darüber die Nitrirung von *o*-Chlortoluol Aufschluss geben. Bevor jedoch zu dieser übergegangen wird, mögen an dieser Stelle noch einige Dinitroderivate aus *p*-Chlortoluol besprochen werden.

Energische Nitrirung von *p*-Chlortoluol.

Wie schon erwähnt, erhält man bei der Nitrirung von *p*-Chlortoluol mit Ueberschuss von rauchender Salpetersäure neben den zwei möglichen Mononitro-*p*-Chlortoluolen in geringer Menge ein mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges, für sich nicht destillirbares Dinitro-*p*-Chlortoluol vom Schmelzpunkt 76°. Dieses kann die beiden Nitrogruppen sowohl in der ortho- als in der meta- oder para-Stellung haben.

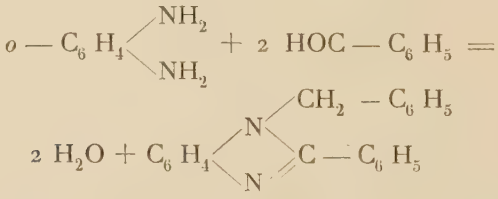
Um die Constitution dieses Körpers zu finden, wurde derselbe mit Zinn und Salzsäure reducirt. Wenn alles gelöst war, wurde alkalisch gemacht, ohne dass jedoch eine Ausscheidung des entstandenen **Chlortoluylendiamins** eintrat, woraus folgt, dass dies im Wasser löslich ist, eine Eigenschaft, welche bekanntlich auch den Phenylendiaminen zukommt. Die wässerige Lösung wurde mit Aether geschüttelt, der Aether abgehoben, getrocknet und dann trockenes Chlorwasserstoffgas in denselben eingeleitet. Dabei fiel das Chlorhydrat des entstandenen Chlortoluylendiamins in grauen Flocken aus, welche im Wasser leicht löslich waren und sich an der Luft rasch dunkel färbten.

Mit diesem Salze wurden die Reactionen auf ortho-, meta- und para-Diamine ausgeführt. Es wurde etwas

davon in Wasser gelöst und mit Eisenchloridlösung erwärmt. Es konnte weder das Auftreten eines gelben Körpers, noch der charakteristische Chinongeruch constatirt werden, wie es ein para-Diamin geben müsste. Ebensowenig Erfolg hatte die Prüfung auf meta-Derivate, indem salpetrige Säure keine Farbstoffbildung damit zeigte.

Dagegen konnte die Ladenburg'sche Aldehydinreaction in ausgezeichnetem Masse wahrgenommen werden.

Bekanntlich reagirt nach Ladenburg [1]) *o*-Phenylendiamin mit aromatischen Aldehyden unter Bildung von Aldehydinbasen nach folgender Gleichung:



Benzylbenzenylphenylendiamin. [2])

Wird zu dieser Reaction das salzsaure Salz des *o*-Phenylendiamins genommen, so wird dabei Salzsäure frei, die leicht nachzuweisen ist und daher ein sicheres Unterscheidungsmittel des *o*-Phenylendiamins von seinen Isomeren bietet [3]).

---

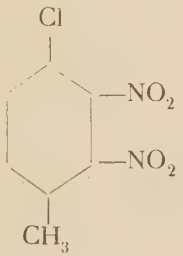
[1]) Berichte XI., 590.

[2]) Hinzberg, Berichte 1886, 2025.

[3]) Berichte XI., 600, 1650.

Diese Reaction trat nun beim Erwärmen des vorliegenden salzsauren Salzes mit einigen Tropfen Benzaldehyd in so scharfer Weise auf, dass die entstehende Salzsäure leicht mittels des Geruches, der Rötung von blauem Lackmuspapier und endlich mittels der Salmiaknebel beim Zusammenbringen der Dämpfe mit einem mit Ammoniak befeuchteten Glasstabe erkannt werden konnte.

Es besitzen somit die beiden Nitrogruppen im Dinitro-*p*-Chlortoluol vom Schmelzpunkt 76° die ortho-Stellung zu einander, und kommt demselben daher die Constitution zu:



Hiefür spricht auch schon die oben erwähnte Löslichkeit des Körpers in Alkalien [1]).

Das ***p*-Chlor-*o*-Toluylendiamin** $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3\overset{2}{N}H_2.\overset{3}{N}H_2\overset{4}{Cl}$ ist ein an der Luft sich schnell bräunendes Oel von basischem Geruche.

[1]) Laubenheimer, Bericht 1876, 1828.

Behandelt man das *o*-Nitro-*p*-Chlortoluol mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure unter Schütteln ohne besondere Kühlung anzuwenden, so sollte man erwarten, dass sich derselbe Dinitrokörper vom Schmelzpunkt 76° bilde, indem sich die zweite Nitrogruppe ortho zu der ersten anlagere. Denselben Körper sollte auch das *m*-Nitro-*p*-Chlortoluol, der gleichen Behandlung unterworfen, geben. Merkwürdiger Weise aber erhält man bei diesem Versuch aus *o*-Nitro-*p*-Chlortoluol einen in langen, weissen Nadeln krystallisirenden, schwach bittermandelartig riechenden Körper, der in Alkohol und Aether leicht löslich ist und aus ersterem Lösungsmittel umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 101° zeigt, somit vollständig verschieden von *o*-Dinitro-*p*-Chlortoluol ist.

Eine Analyse gab folgendes Resultat:

0,0623 *gr* dieses Körpers gaben bei 14° und einem Barometerstand von 713 *mm* 7,5 *ccm* feuchten Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_2 . CH_3 . Cl . (NO_2)_2$
N	13,26	12,93 pCt.

Der Körper ist somit ein Dinitro-*p*-Chlortoluol.

Um seine Constitution zu ermitteln, wurde genau so verfahren, wie bei *o*-Dinitro-*p*-Chlortoluol; er wurde nämlich mit Zinn und Salzsäure reducirt, nach dem

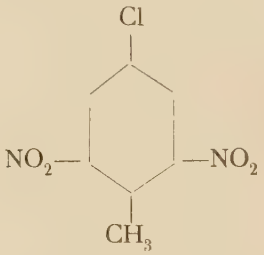
Alkalischmachen der Reactionsmasse, mit Aether aufgenommen, abgehoben, getrocknet und der Aether abdestillirt. Es hinterblieb ein basisch riechendes braunes, in Säuren leicht lösliches Oel zurück, offenbar ein *p*-Chlor-Toluylendiamis. Mit diesem, resp. mit dessen in Blättchen krystallisirendem, an der Luft sich schnell schwärzendem, salzsaurem Salze wurden dann wieder die Reactionen auf para- und meta-Diamine gemacht. Auf ortho-Stellung brauchte natürlicherweise nicht mehr geprüft zu werden. Auch hier gab die Prüfung mit Eisenchlorid ein negatives Resultat. Dagegen brachte ein Tropfen Natriumnitritlösung mit dem im Ueberschuss von verdünnter Salzsäure gelösten Chlortoluylendiamin zusammengebracht, eine lebhafte Braunfärbung und in concentrirter Lösung sogar die Ausscheidung brauner Flocken hervor, eine Reaction, die ausschliesslich meta-Diaminen zukommt, indem sich hiebei ein dem Vesuvin ähnlicher Farbstoff bildet.

Um die meta-Stellung der beiden Amidogruppen noch sicherer nachzuweisen, wurde auch noch die Chrysoïdinreaction versucht.

m-Phenylendiamin gibt mit einem Diazobenzolsalz zusammengebracht Diamidoazobenzol, den unter dem Namen Chrysoïdin bekannten orange-roten Farbstoff. Etwas von dem Chlortoluylendiamin mit frisch bereitetem

Diazobenzolchlorid zusammengebracht, gab sofort eine lebhaft orange-rote Zone.

Somit stehen in diesem Körper die beiden Amidogruppen und damit auch in dem oben analysirten Dinitro-*p*-Chlortoluol vom Schmelzpunkt 101° die beiden Nitrogruppen zu einander in der meta-Stellung und der letztgenannte Körper hat daher die Constitution:



Auch das *m*-Nitro-*p*-Chlortoluol gibt, der genau gleichen Behandlung unterworfen, nicht das *o*-Dinitro-*p*-Chlortoluol vom Schmelzpunkt 76°, sondern ein in der Krystallform und in seinen sonstigen Eigenschaften dem obigen Dinitrokörper vom Schmelzpunkt 101° sehr ähnliches Product vom Schmelzpunkt 48°.

Der Analyse zufolge war dasselbe ebenfalls ein Dinitrotuol.

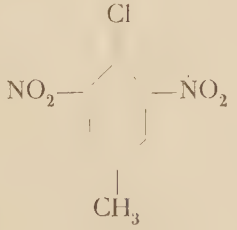
0,1870 *gr* gaben bei 716 *mm* Druck und 19° Temperatur 22,1 *ccm* feuchten Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6 H_2 CH_3 (NO_2)_2 Cl$
N	12,76	12,93 pCt.

Dieses Dinitro-*p*-Chlortoluol mit Zinn und Salzsäure reducirt und weiter wie oben behandelt, gibt beim Verjagen des Aethers ein in feinen Nadeln krystallisirendes *p*-Chlortoluylendiamin vom Schmelzpunkt 111°, dessen in Wasser sehr leicht lösliche Salze sich ebenfalls an der Luft schnell dunkel färben.

Eine concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid gefällt, gab nur im ersten Moment einen hellgelben krystallinischen Niederschlag, nach kürzester Zeit war derselbe ebenfalls dunkel und schmierig geworden.

Dieses Chlortoluylendiamin gab ebenfalls deutlich die beiden schon beschriebenen Reactionen, nämlich die Braunfärbung mit salpetriger Säure und die orange-rote mit frischer Diazobenzolchloridlösung. Hieraus ist die meta-Stellung der beiden Amidogruppen bewiesen und das analysirte Dinitro-*p*-Chlortoluol vom Schmelzpunkt 48° hat daher die Formel:



Nitrirt man *p*-Chlortoluol direct mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ohne Kühlung, so gelangt man auch nicht zu grösseren Mengen des *o*-Dinitro-*p*-Chlortoluols. Dieses bildet sich immer nur als Nebenproduct in kleineren Quantitäten. Als Hauptmasse erhält man dabei ein Gemenge der beiden *m*-Dinitro-*p*-Chlortoluole.

Dieses ist sehr leicht erklärlich, wenn man erwägt, dass ja zuerst die beiden Mononitro-*p*-Chlortoluole gebildet werden, welche, wie wir gesehen haben, weiter nitrirt eben die *m*-Dinitrokörper geben. Eine Trennung dieser letzteren ist direct nicht möglich, wohl aber leicht und vollständig die ihrer Reductionsproducte der beiden *p*-Chlor-*m*-Toluylendiamine, indem bei der Destillation des Reductionsgemenges mit Wasserdampf bloss die flüssige Base $C_6 H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{6}{N}H_2 \overset{4}{Cl}$ übergeht, während die feste $C_6 H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{N}H_2 . \overset{5}{N}H_2 . \overset{4}{Cl}$ vollständig zurückbleibt.

Nitrirung von *o*-Chlortoluol.

Ganz in derselben Weise wie das reine *p*-Chlortoluol aus *p*-Toluidin, wurde aus *o*-Toluidin mit Hilfe der Kupferchlorürreaction reines *o*-Chlortoluol vom Siedepunkt 155^0 dargestellt. 100 *gr* von demselben wurden

mit einem Gemenge von 120 *gr* concentrirter Salpetersäure und 170 *gr* concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung nitrirt, das Product in Wasser gegossen, mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung gewaschen, getrocknet und dann der nach Vertreiben des Aethers bleibende Rückstand der Destillation unterworfen. Man erhielt so ein gelbliches Oel von starkem Geruche nach bitteren Mandeln, das vollständig zwischen 248 und 250° überging. Dasselbe konnte nicht zum Erstarren gebracht werden. Auch hier zeigten sich bei der Anwendung der beschriebenen Nitrirungsmethode keine höher nitrirten Producte.

Da durchaus nicht constatirt werden konnte, ob dieses Nitrirungsproduct vom Siedepunkt 248—250° einheitlich oder ein Gemenge mehrerer Isomeren war, so wurde eine Analyse unterlassen und dasselbe gleich mit Zinn und Salzsäure reducirt. Nachdem die Reactionsmasse alkalisch gemacht worden war, wurde mit Wasserdampf fractionnirt destillirt. In der ersten Partie ging ein basisch riechendes Oel über, welches flüssig blieb, während das in den weiteren Partien enthaltene basische Oel zu einem braunen Krystallkuchen erstarrte. Derselbe wurde beim Abpressen auf dem Thonteller ganz weiss. Der Körper zeigte sich in Alkohol, Aether und Ligroïn leicht löslich und krystallisirte namentlich aus dem letz-

teren Lösungsmittel in besonders schönen, glänzenden, flachen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 83° zeigten. Jene Partien der Wasserdampfdestillation, welche ein Oel enthielten, wurden mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über Kali getrocknet. Dann wurde der Aether vertrieben und die zurückbleibende Flüssigkeit destillirt. Die Destillation begann bei 228°. Das Thermometer stieg allmählig bis auf 236°, bei welcher Temperatur es stationär wurde. Nun wurde die Vorlage gewechselt. Zwischen 236 und 237° ging der gesammte Kolbeninhalt über (bei einem Barometerstand von 725 *mm*). Als in diese Fraction ein Krystall des bei 83° schmelzenden Körpers eingetragen wurde, erstarrte die ganze Masse zu einem Brei weisser Krystalle, welche abgepresst und umkrystallisirt ebenfalls den Schmelzpunkt 83° zeigten. Die niedriger siedenden Fractionen blieben flüssig. Erst nach längerem Stehen setzten sich wenige Krystalle daraus ab. Doch wurde im Ganzen nur eine sehr geringe Menge des flüssigen Productes erhalten. Die bei 83° schmelzende Verbindung bildet weitaus die Hauptmenge der Nitrirungsproducte von *o*-Chlortoluol. Im flüssigen Theile können verschiedene Isomere enthalten sein. Zweifellos ist auch eine nicht unbedeutende Menge des festen Körpers darin gelöst. Der feste bei 83° schmelzende Körper zeigte basischen Geruch, war in

Säuren unter Bildung gut krystallisirender Salze leicht löslich und erwies sich der Analyse zufolge als ein Chlortoluidin.

0,1236 *gr* gaben 11,5 *ccm* feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 24° und 725 *mm* Barometerstand.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_8 Cl N$
N	10,03	9,89 pCt.

Schon der Schmelzpunkt dieser Base legt es ziemlich nahe, dieselbe als identisch mit dem Chlortoluidin von Wroblewsky anzusehen, auf dessen wahrscheinliche Bildung aus *o*-Chlortoluol schon bei der Besprechung von Wroblewskys Arbeit hingewiesen wurde. Zur näheren Charakterisirung seiner Base gibt Wroblewsky nur das salpetersaure Salz an, das er als in farblosen Tafeln krystallisirend beschreibt, welche bei 165° unter Zersetzung schmelzen.

Etwas der Base vom Schmelzpunkt 83° in verdünnter Salpetersäure gelöst, schied beim Verdunsten der Lösung grosse Tafeln aus, die sich bei steigender Temperatur bräunten und bei 163—164° unter Zersetzung schmolzen. Darnach ist es evident, dass dieser Körper mit dem festen Chlortoluidin von Wroblewsky identisch ist, und

dass dieses in der That vom *o*-Chlortoluol und nicht, wie sein Entdecker annimmt, vom *p*-Chlortoluol derivirt.

Damit ist aber die Constitution dieses Körpers noch nicht aufgeklärt, die Stellung der Amidogruppe bleibt noch unbestimmt, da ja beim Nitriren von *o*-Chlortoluol die eintretende Nitrogruppe vier verschiedene Plätze einnehmen kann. Einigen Anhaltspunkt bietet jedoch der hohe Schmelzpunkt der Base, der darauf hinweist, dass Chlor und Amidogruppe sich zu einander in der *p*-Stellung befinden. Die *p*-Halogen- und Nitrosubstitutionsproducte des Anilins besitzen sämmtlich höhere Schmelzpunkte als die anderen Isomeren.

Wenn das der Fall ist, müsste sich diese Verbindung, die dann als asymmetrisches *o*-Chlor-*m*-Toluidin zu bezeichnen wäre, aus dem schon bekannten asymmetrischen *m*-Nitro-*o*-Toluidin $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{5}{N}O_2$ durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor und Reduction des so erhaltenen Nitrokörpers darstellen lassen. Auf jeden Fall müsste dieser Weg, wenn er auch nicht das gewünschte Resultat gibt, zu einem neuen Isomeren des fraglichen Körpers führen.

Bevor an die Ausführung dieses Versuches geschritten wurde, musste noch die Base vom Schmelzpunkte 83^0 näher charakterisirt werden.

Das **Pikrat** der Base $C_7 H_8 NCl . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$ wird in Form kleiner, gelber Nädelchen erhalten, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen.

Das **Acetylderivat** $C_7 H_6 Cl NH . C_2 H_3 O$ wird durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und folgendes Fällen mit Wasser als eine schmierige, klebrige Masse erhalten, welche nach längerer Berührung mit Wasser krystallinisch wird. Besser reinigt man sie durch häufiges Umkrystallisiren aus Benzol, aus welchem sie in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 89° erhalten wird.

Da die Thioharnstoffe aromatischer Basen gewöhnlich gut krystallisiren und leicht dieselben charakterisiren können, wurde etwas von dem Chlortoluidin in Aether gelöst, mit einer gleichfalls ätherischen Lösung von Phenylsenföl $C_6 H_5 CNS$ erwärmt. Nach Verdunsten des Aethers schieden sich weisse Körnchen aus, welche in Benzol leicht löslich waren und bei Zusatz von Ligroïn wieder herausfielen. Durch mehrmaliges Lösen und Fällen rein erhalten, zeigten sie den Schmelzpunkt 107°.

Offenbar ist dieser Körper ein **Chlortolylphenylthioharnstoff**

$$C_6 H_5 — NH — CS — NH — C_6 H_3 \begin{matrix} Cl \\ CH_3 \end{matrix}$$

Asymmetrisches *m*-Nitro-*o*-Chlortoluol

$C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}l . \overset{5}{N}O_2$

Der Ausgangspunkt zur Darstellung dieser Verbindung ist *o*-Toluidin, welches durch Kochen mit Eisessig in das Acetylderivat übergeführt und dieses dann nach der Vorschrift von Beilstein und Kuhlberg[1]) in der Weise nitrirt wird, dass es unter guter Kühlung und Schütteln in Salpetersäure von 45° Bé eingetragen und nach vollendeter Reaction die Masse mit Schnee gefällt wird. Man erhält so das **asymmetrische *m*-Nitro-*o*-Acettoluid** $C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 NH \overset{2}{C_2} H_3 O . \overset{5}{N}O_2$ in Form von mikroskopischen gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 196°. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Ammoniak gibt dieser Körper das **asym. *m*-Nitro-*o*-Toluidin** $C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{5}{N}O_2 \overset{2}{N}H_2$ selbst, das in langen, gelben Nadeln krystallisirt, eine schwache Base ist und den Schmelzpunkt 127—128° besitzt. Die oben angegebene Stellung der substituirenden Gruppen folgt einerseits aus der Ueberführung in das entsprechende Toluylendiamin $C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 \overset{5}{N}H_2$ durch Reduction, andererseits daraus, dass salpetrige Säure und Alkohol, indem dabei die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird, es in *m*-Nitrotoluol verwandeln.

[1]) Annalen 158, 345.

Suspendirt man das asym. *m*-Nitro-*o*-Toluidin in Salzsäure, in welcher es sich seiner geringen basischen Eigenschaften nur wenig löst und trägt in die gut gekühlte Flüssigkeit die berechnete Menge Natriumnitritlösung ein, so tritt bald unter Bildung des Diazonitrotoluolchlorids $C_6 H_3 . CH_3 . NO_2 . N = N Cl$ vollständige Lösung ein. Wird diese unter Schütteln in eine beinahe siedende Kupferchlorürlösung eingetragen, so bildet sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein Oel, welches, nach vollendeter Reaction durch Destillastion mit Wasserdampf abgeschieden, in der Vorlage zu einem Haufwerk gelber, spröder, nach bitteren Mandeln riechender Krystalle erstarrt. Dieselben sind in Aether leicht löslich, krystallisiren aus demselben in gelben Nadeln, besitzen den Schmelzpunkt 44^0 und destilliren unzersetzt bei 248^0 unter 711 *mm* Druck.

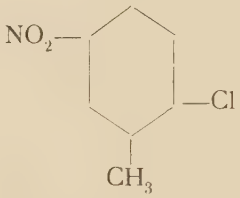
Offenbar war bei diesem Processe die Amidogruppe durch Chlor ersetzt worden, unter Bildung eines Chlornitrotoluols $C_7 H_6 Cl NO_2$, was auch die Analyse bestätigte.

0,1945 *gr* des Körpers gaben bei 15^0 C. und 712 *mm* Druck 14,7 *ccm* feuchten Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet:
N	8,16	8,16 pCt.

Seiner Bildungsweise zufolge kann dieses Chlornitrotoluol, welches auf dem angegebenen Wege in guter

Ausbeute zu erhalten ist, nur die folgende Constitution besitzen:



Asym. *m*-Nitro-*o*-Chlortoluol.

Asymmetrisches *o*-Chlor-*m*-Toluidin.

$$C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}l . \overset{5}{N}H_2.$$

Das Nitrochlortoluol vom Schmelzpunkt 44° wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und die Base aus der alkalisch gemachten Reductionsflüssigkeit durch Destillation mit Wasserdämpfen abgeschieden. Schon in der Kühlröhre erstarrte dieselbe zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche durch Umkrystallisation aus Aether gereinigt wurde. Der entstandene Körper bildet farblose, glänzende Krystallnadeln von charakteristischem, basischem Geruche, besitzt den Schmelzpunkt 83° und siedet unter dem Drucke von 715 *mm* bei 239°.

In Säuren ist der Körper leicht löslich unter Bildung gut krystallisirender Salze, die in Wasser löslich sind.

Das **Chlorhydrat** der Base, $C_7 H_8 Cl N . H Cl$, krystallisirt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung in schönen Tafeln.

0,1295 *gr* desselben gaben beim Fällen der Lösung mit Silbernitrat 0,1036 *gr* Chlorsilber.

	Gefunden:	Berechnet:
HCl	20,35	20,50 pCt.

Das **Nitrat** der Base, $C_7 H_8 Cl N . H NO_3$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in breiten, farblosen Tafeln, die sich bei steigender Temperatur dunkel färben und bei 164° unter Zersetzung schmelzen.

0,1694 *gr* dieses Salzes gaben bei 15° C. und 700 *mm* Druck 22,2 *ccm* feuchten Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet:
N	14,09	13,68 pCt.

Vergleicht man diese Resultate mit den Eigenschaften der aus *o*-Chlortoluol dargestellten festen Base, so sieht man sofort die vollständige Uebereinstimmung.

Die Identität beider wurde zur vollständigen Gewissheit durch die Darstellung folgender beider Derivate.

Durch Kochen des asym. *o*-Chlor-*m*-Toluidins mit Essigsäureanhydrid wird das **Acetylderivat** dieser Verbindung, $C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}l . \overset{5}{N}H . C_2 H_3 O$, erhalten, welches ebenfalls zuerst eine klebrige Masse bildet, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol in farblosen

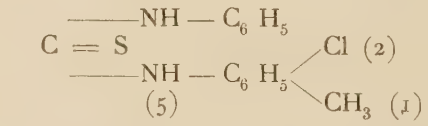
Blättchen vom Schmelzpunkt 89° erhalten wird, genau so wie die Acetylverbindung der aus *o*-Chlortoluol erhaltenen Base.

0,09 *gr* desselben gaben 6,1 *ccm* feuchten Stickstoff bei 140 und 730 *mm* Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	7,65	7,67 pCt.

Auch der **o-Chlortolylphenylthioharnstoff** wurde auf die oben angegebene Weise aus der neuen Base dargestellt und ebenfalls in weissen Körnchen erhalten, die nach öfterem Umlösen denselben Schmelzpunkt zeigten, wie die entsprechende Verbindung aus der früher beschriebenen Base, nämlich 108—109°.

Die Analyse bewies die für den Körper oben aufgestellte Formel:



0,1486 *gr* gaben bei 16° und 714 *mm* Barometerstand 13,7 *ccm* feuchten Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet:
N	10,00	10,13 pCt.

Dadurch ist die vollständige Identität des asym. *o*-Chlor-*m*-Toluidin mit der aus *o*-Chlortoluol erhaltenen

festen Base und somit auch mit der von Wroblewsky endgiltig bewiesen. Zugleich geht daraus hervor, dass das Hauptproduct der Nitrirung von *o*-Chlortoluol das asym. *o*-Chlor-*m*-Nitrotoluol ist. In der That zeigt auch jenes Nitrirungsproduct, wie schon früher angegeben, nahezu den gleichen Siedepunkt 248—250° mit dem asym. *m*-Nitro-*o*-Chlortoluol. Obgleich dieses fest ist, gelang es aber nicht, aus dem Nitrirungsproducte des *o*-Chlortoluols eine feste Verbindung abzuscheiden, ohne Zweifel erniedrigten die beigemengten Isomeren zu sehr den Schmelzpunkt des Gemenges.

Untersuchung des flüssigen Basengemenges aus *o*-Chlortoluol.

Bei der Nitrirung von *o*-Chlortoluol und folgender Reduction der entstandenen Nitroproducte wurde, wie schon erwähnt, neben dem asym. *o*-Chlor-*m*-Toluidin eine kleine Menge einer mit Wasserdämpfen leichter flüchtigen und niedriger siedenden basischen Flüssigkeit erhalten, welche offenbar aus Isomeren des genannten Körpers bestand, von denen vier möglich sind. Bei der geringen Menge derselben und bei den so nahe zusammenfallenden Siedepunkten, sie destillirte, wie erwähnt, innerhalb zehn Grad, konnte eine Fractionnirung hier durch-

aus- nicht zu einer auch nur annähernden Trennung führen. Der einzig mögliche Weg hiezu bot sich in der Darstellung irgend welcher Derivate des Basengemenges, aus welchen sich eine einheitliche Verbindung vielleicht isoliren liesse.

Wird die Flüssigkeit mit Essigsäureanhydrid gekocht und dann mit Wasser gefällt, so erhält man einen anfangs schmierigen, bei der Berührung mit Wasser bald krystallinisch werdenden Acetylkörper, welcher ganz ungleichmässig zwischen 90 und 120° schmilzt und analog den bereits bekannten Fällen ebenfalls in heissem Wasser löslich ist. Vor der vollendeten Lösung schmilzt aber ein Teil bei dieser hohen Temperatur, sammelt sich als Tropfen am Boden des Gefässes und ist in Folge dessen der lösenden Wirkung des Wassers weit langsamer zugänglich, als der nicht schmelzende, krystallisirt bleibende Teil.

Das Acetylderivat des asym. *o*-Chlor-*m*-Toluidin schmilzt, wie erwähnt, bei 89°. Daher musste sich jedenfalls dieser Körper, vielleicht neben einem anderen ebenfalls unter der Siedetemperatur des Wassers schmelzenden Isomeren, in dem Tropfen befinden. Dies bot einen Weg zum Abscheiden des noch vorhandenen asym. *o*-Chlor-*m*-Toluidin aus dem Basengemenge. Das Acetylkörpergemenge wurde mit Wasser gekocht, die klare Lösung von dem geschmolzenen Teile abgegossen und beide

erkalten gelassen. Der geschmolzene Teil zeigte nach dem Abpressen den Schmelzpunkt 90° oder bei den verschiedenen Proben 1—2° darüber oder darunter, war somit beinahe reines *o*-Chlor-*m*-Acettoluid. Aus der Lösung setzten sich beim Erkalten lange, weisse Nadeln ab, welche noch immer innerhalb weiter Grenzen, aber doch schon viel höher, über 120°, schmolzen. Mit Wasser gekocht, liessen sie wieder etwas geschmolzenes zurück, von dem die klare Lösung abgegossen wurde. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis ein in langen, feinen Nadeln krystallisirender Acetylkörper erhalten werden konnte, dessen Schmelzpunkt bei neuerlicher Auflösung constant blieb, und zwar bei 136° beobachtet wurde.

Versuche, dieses umständliche Verfahren abzukürzen, führten zu keinem Ziele. Alkohol, Aether und Benzol lösen alle Bestandteile ziemlich gleich, und auch verdünnter Salzsäure oder 50procentiger Essigsäure, die schon in ähnlichen Fällen mit Erfolg angewendet worden waren, war reines Wasser vorzuziehen.

Wie die Analyse bewies, war dieser Körper in der That ein Chloracettoluid $C_6H_3 . CH_3 . Cl . NH . C_2H_3O$.

0,0675 *gr* gaben bei 712 *mm* Barometerstand und 10° C. 4,4 *ccm* feuchten Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet:
N	7,11	7,63 pCt.

Bei der geringen Menge flüssiger Base, die sich bildet, und bei dem beträchtlichen Gehalt derselben an asym. *o*-Chlor-*m*-Toluidin ist die Ausbeute an reinem Acetylkörper eine ausserordentlich schlechte.

Constitution des Acetylkörpers vom Schmelzpunkt 136°.

Benachbartes *o*-Chlor-*o*-Toluidin

$$C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}l . \overset{6}{N}H_2$$

Es handelte sich nun um die Ermittelung der Constitution der diesem Acetylkörper zu Grunde liegenden Base, das heisst um die Stellung der Amidogruppe, da der relative Ort der beiden anderen Substituenten schon gegeben war. Einen Weg hiezu bot die Anwendung der bei bromirten Anilinen gemachten Erfahrung, dass bei Behandlung dieser Verbindungen mit alkoholischem Natron und Zinkstaub das Brom durch Wasserstoff ersetzt wird. Wenn es nun möglich wäre, diese Reaction auf die vorliegende Chlorverbindung anzuwenden, so müsste dabei eines der drei Toluidine entstehen, das leicht durch den Schmelzpunkt seiner Acetylverbindung bestimmt werden kann.

Zur Ausführung dieses Versuches wurde das *o*-Chloracettoluid vom Schmelzpunkt 136° mit concentrirter Salz-

säure verseift. Die Abspaltung der Acetylgruppe gelingt auf diese Weise erst beim längeren Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bei einer Temperatur von ungefähr 200°. Nach dem Erkalten waren im Rohre lange, durchsichtige, spiessige Krystalle des salzsauern Salzes der Base ausgeschieden, die sich sehr leicht in Wasser lösten. Beim Versetzen dieser Lösung mit überschüssigem Alkali schied sich die freie Base in Oeltröpfchen aus, die durch Ausschütteln mit Aether der Flüssigkeit entzogen wurden.

Beim Verjagen des Aethers blieb ein schweres Oel von basischem Geruche zurück, welches noch nicht in einer Mischung von Schnee und Salz erstarrte.

Das Oel wurde nun längere Zeit unter Rückfluss mit alkoholischem Natron und Zinkstaub gekocht und dann das ganze mit Wasserdämpfen destillirt. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, alkalisch gemacht, worauf sich Oeltröpfchen abschieden, die mit Aether extrahirt wurden.

Die getrocknete ätherische Lösung hinterliess beim Abdunsten des Aethers eine Base, welche sich bei der Prüfung als vollständig chlorfrei erwies. Die erwartete Reaction war demnach in der That eingetreten, das Oel somit ein Toluidin. Daraus, dass der Körper flüssig war, konnte schon der Schluss auf die Abwesenheit des

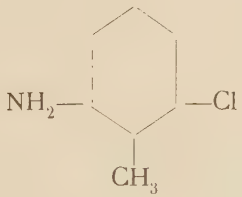
p-Toluidins gezogen werden, da dieses bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, während die beiden anderen flüssig sind. In der That gab das Oel keine der für *p*-Toluidin charakteristischen Farbenreactionen, ebensowenig wie die für *m*-Toluidin, wohl aber zeigte sich deutlich beim Schütteln der mit dem gleichen Volum Wasser versetzten ätherischen Lösung mit Chlorkalk die gelbbraune Färbung der wässerigen Schichte und die rötlich-violette der Aetherschichte beim nachfolgenden Schütteln derselben mit verdünnter Schwefelsäure, eine Reaction, die für *o*-Toluidin charakteristisch ist.

Beim Kochen des Oels mit Essigsäureanhydrid und Fällen mit Wasser wurden weisse Krystallnadeln erhalten, welche in kochendem Wasser löslich waren und den Schmelzpunkt 103—105° besassen. Die Schmelzpunkte der drei Acettoluide sind folgende:

o-Acettoluid	107°
m-Acettoluid	65,5°
p-Acettoluid	147°

Der beobachtete Schmelzpunkt stimmt demnach ganz gut überein mit dem des *o*-Acettoluids. Zur weiteren Bestätigung wurde der vorliegende Acetylkörper mit rauchender Salpetersäure nach dem beim asym. *o*-Chlor-*m*-Nitrotoluol erwähnten Verfahren nitrirt und in der

That ein gelber Körper vom Schmelzpunkt 180° erhalten, der verseift ein bei 126° schmelzendes Product gab. Diese Derivate gibt nur *o*-Acettoluid, was den endgiltigen Beweis liefert, dass solches wirklich vorlag. Demnach besitzt die aus *o*-Chlortoluol erhaltene flüssige Base die Amidogruppe ebenfalls in der ortho-Stellung zur Methylgruppe und ist daher als **benachbartes *o*-Chlor-*o*-Toluidin**



zu bezeichnen.

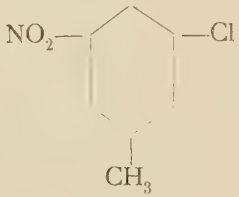
Nach alldem stellt sich der Verlauf der Nitrirung von *o*-Chlortoluol folgendermassen dar:

1. Als weitaus grösste Menge wird asym. *o*-Chlor-*m*-Nitrotoluol $C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{5}{N}O_2 . \overset{2}{C}l$ vom Schmelzpunkt 44° gebildet.

2. In geringer Menge bildet sich benachbartes *o*-Chlor-*o*-Nitrotoluol $C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{6}{C}l$.

3. Von den zwei noch möglichen Verbindungen ist keine in irgendwie nachweisbarer Menge vorhanden.

Symmetrisches Nitrochlortoluol.



Einen Weg zur Darstellung dieses Körpers bietet die Beobachtung von Beilstein und Kuhlberg[1]) sowie von Staedel[2]), dass bei energischer Nitrirung von *p*-Acettoluid zwei Nitrogruppen eintreten, und zwar beide meta zur Methylgruppe. Wird das so gebildete *m*-Dinitro-*p*-Acettoluid verseift, die Amidogruppe gegen Wasserstoff ausgetauscht, im entstandenen Dinitrotoluol eine Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt und diese dann durch Chlor ersetzt, so muss man zu einem Chlornitrotoluol kommen.

***p*-Acettoluid** $C_6 H_4 . \overset{1}{C}H_3 . NH \overset{4}{C}_2 H_3 O$ wird nach Beilstein und Kuhlberg unter Kühlung in die vierfache Menge rauchender Salpetersäure von 49° Bé eingetragen. Wie es sich bei mehreren Versuchen ergab, arbeitet man vorteilhafter mit einem Gemenge gleicher

[1]) Annalen 158, 341.

[2]) Annalen 217, 187.

Gewichte Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure. Nach einiger Zeit wird mit Wasser gefällt, wobei ***m*-Dinitro-*p*-Acettoluid** $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}O_2.NH\overset{4}{C}_2H_3O.\overset{5}{N}O_2$ in langen, blassgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 195° erhalten wird. Dieses verseifen Beilstein und Kuhlberg durch Kochen mit alkoholischem Kali; besser geschieht dies durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser, wobei das ***m*-Dinitro-*p*-Toluidin** $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}O_2.\overset{4}{N}H_2.\overset{5}{N}O_3$ in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 168° gefällt wird. Dieses hat keine basischen Eigenschaften, löst sich daher nicht in Säuren und ist auch in Alkohol und Aether schwer löslich. Mit Aethylnitrit behandelt, wird die Amidogruppe unter Stickstoffentwicklung gegen Wasserstoff umgetauscht und man kommt so zum **sym. Dinitrotoluol** $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}O_2.\overset{5}{N}O_2$ vom Schmelzpunkt 90—91°.

Staedel[1]) nimmt diese Operation in der Weise vor, dass er den Körper in concentrirter Salpetersäure suspendirt, salpetrige Säure unter Kühlung bis zur vollständigen Lösung einleitet und die Lösung des Diazonitrates in heissen, absoluten Alkohol einträgt, während Beilstein direct salpetrige Säure in die heisse alkoholische Lösung des Körpers eingeleitet hatte. Staedel

[1]) Berichte 1881, 900. — Annalen 317, 186.

arbeitete sein Verfahren der ungenügenden Ausbeuten des Beilstein'schen wegen aus, aber auch dieses ist noch ziemlich unvollkommen.

Auch bei Anwendung gut getrockneter salpetriger Säure und absoluten Alkohols bildeten sich immer Kresole, wie an der starken Dunkelfärbung beim Versetzen der Reactionsmasse mit Natronlauge zu erkennen war. Es musste daher getrachtet werden, bei möglichstem Ausschluss von Wasser zu operiren. Ein Weg dazu bot sich in der Anwendung von trockenem Nitrosylsulfat, der sogenannten Bleikammerkrystalle, die sich mit Alkohol in Aethylnitrit und Schwefelsäure zersetzen. Das *m*-Dinitro-*p*-Toluidin wurde in heissem, absolutem Alkohol suspendirt gehalten und allmälig ein Ueberschuss gut im Vacuum getrockneter Kammerkrystalle zugefügt, wobei sich stürmisch Stickstoff und Aldehyd entwickelten. Das Ende der Reaction wird an der vollständigen Lösung erkannt, da das Dinitrotoluidin in Alkohol unlöslich, das entstehende Dinitrotoluol aber darin leicht löslich ist. Der Alkohol, der dann ohnehin schon beinahe aufgebraucht ist, wird noch vollends verjagt, worauf bei Verdünnung mit Wasser das Dinitrotoluol in gelben Krystallen ausfällt und direct filtrirt werden kann.

Die Ausbeute bei diesem Verfahren betrug gegen 90 Procent der theoretischen Menge.

Dieser Körper wurde nun nach dem Staedel'schen Verfahren mit Schwefelwasserstoff halb reducirt, indem er in gut getrocknetem Zustande mit wenig Alkohol übergossen und nach und nach mit der für die Reduction einer Nitrogruppe berechneten Menge einer Schwefelammoniumlösung von bekanntem Gehalt an Schwefelwasserstoff versetzt wurde. Nach Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser schied sich mit dem Schwefel der grösste Teil des entstandenen ***m*-Nitro-*m*-Toluidins** $C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{N}H_2 . \overset{5}{N}O_2$ aus.

Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mehreremale mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und die vereinigten Extracte mit Ammoniak gefällt. Das *m*-Nitro-*m*-Toluidin schied sich in roten Krystallnadeln ab, welche durch den Schmelzpunkt 98° als solches erkannt wurden. Eine weitere Quantität des Körpers konnte aus der Mutterlauge der Reduction gewonnen werden, indem diese nach dem Ansäuern eingedampft, von dem sich abscheidenden Schwefel abfiltrirt und mit Ammoniak gefällt wurde.

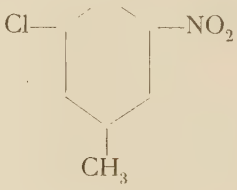
Das *m*-Nitro-*m*-Toluidin wurde in salzsaurer Lösung diazotirt und das Diazochlorid in eine heisse Kupferchlorürlösung eintropfen gelassen, wobei der Ersatz der Amidogruppe durch Chlor vor sich ging. Dann wurde der entstandene Körper mit Wasserdämpfen aus der

Reactionsmasse destillirt und in Form gelber Nadeln erhalten, welche aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 55° zeigten.

0,1012 *gr* dieses Körpers gaben bei 721 *mm* Druck und 12° C. 7,6 *ccm* feuchten Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_6 NO_2 Cl$
N	8,44	8,16 pCt.

Wie die Analyse zeigt, liegt ein Chlornitrotoluol vor, und zwar muss dieses seiner Bildungsweise zufolge das asymmetrische sein von der Constitution



Symmetrisches Chlortoluidin

$$C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}l . \overset{5}{N}H_2$$

Reducirt man obiges Nitrochlortoluol vom Schmelzpunkt 55° mit Zinn und Salzsäure und unterwirft die alkalisch gemachte Reactionsmasse der Destillation mit

Wasserdampf, so erhält man ein gelbliches, basisch riechendes Oel, welches den Siedepunkt 242° C. bei dem Barometerstand 730 *mm* besitzt und in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz noch nicht erstarrt.

In verdünnter Salzsäure ist es sehr leicht löslich unter Bildung seines **Chlorhydrates,** welches aus der Lösung in mikroskopischen Nädelchen krystallisirt, welche dem freien Auge als knollige Aggregate erscheinen. Frisch bereitet, sind sie weiss, färben sich aber an der Luft bald rötlich.

0,1192 *gr* des salzsauren Salzes gaben mit Silbernitrat gefällt 0,0971 *gr* Chlorsilber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_8 Cl N . HCl$
HCl	20,71	20,50 pCt.

Das **Nitrat** des symmetrischen Chlortoluidins

$$C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}l . \overset{5}{N}H_2 HNO_3$$

krystallisirt in wohlausgebildeten, farblosen Nadeln, welche sich bei 170° zu schwärzen beginnen und bei 198° unter Zersetzung schmelzen.

Kocht man sym. Chlortoluidin mit Essigsäureanhydrid und fällt dann mit Wasser, so erhält man das **Acetyl-**

derivat dieser Base, $C_6 H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}l . \overset{5}{N}H C_2 H_3O$, in langen, weissen Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind und den Schmelzpunkt 146° besitzen.

0,1406 *gr* des Acetylkörpers gaben bei 735 *mm* Barometerstand und 19° C. 9,5 *ccm* feuchten Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet:
N	7,39	7,63 pCt.

Zusammenfassung.

In vorstehender Arbeit wurde der Verlauf der Nitrirung von *p*-Chlortoluol, sowie von *o*-Chlortoluol festgestellt. Durch die Darstellung der Nitro- und Amidoderivate des *p*-Chlortoluol wurden die Resultate früherer Arbeiten controlirt und richtig gestellt, durch die Nitrirung von *o*-Chlortoluol wurde das bisher unbekannte asymmetrische *o*-Chlor-*m*-Nitrotoluol gefunden, das asymmetrische *o*-Chlor-*m*-Toluidin als ein *o*-Chlorderivat erkannt und seine völlige Constitution auf anderem Wege erschlossen. Ferner ergab sich aus dieser Nitrirung das bisher unbekannt gewesene benachbarte *o*-Chlor-*o*-Toluidin. Als ein weiteres Isomeres dieser Gruppe wurde das symmetrische Chlornitrotoluol und das symmetrische Chlortoluidin zum erstenmale dargestellt und nach allen Richtungen in Salzen und Derivaten charakterisirt. Endlich

ist die Darstellung und der Beweis der Constitution dreier unbekannt gewesener Dinitro-*p*-Chlortoluole beschrieben.

Einige Notizen über diese Arbeit finden sich in den Jahrgängen 1886 und 1887 der „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft".